

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF SOME IONIC LIQUIDS

Koshel N.D., Koshel S.A., Sverdlikovskaya O.S., Chervakov O.V.

Ukrainian State University of Chemical Technology,

*Dnipro (Dnepropetrovsk), 49005, Ukraine, * e-mail: kkknd@ua.fm*

Using the method of computer resistometry, certain physicochemical properties of aqueous solutions of a group of proton ionic liquids in an equilibrium state were determined — electrical conductivity, dissociation parameters, pH, and their concentration functions. For measurements, a pulsed low-frequency NRK conductmeter-resistmeter, a series of special sensors for working with macro- and micro-volumes (up to 50 mm³) of solutions sensitive in a wide concentration range up to 1 M were developed. Correlations were established between the physicochemical properties of aqueous-organic mixtures and the possible structure of the organic phase.

Keywords: proton ionic liquids, electrical conductivity, dissociation, physicochemical properties, computer resistometry, sensors.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Кошель Н.Д., Кошель С.А., Свердликоская О.С., Черваков О.В.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,

*г. Днепр (Днепропетровск), 49005, Украина, *e-mail: kkknd@ua.fm*

Потребность современной наукоемкой промышленности в новых материалах и технологиях привела к проявлению нового типа материалов – ионных жидкостей. Это органические соли, которые в широком интервале температур находятся в жидком состоянии. Ионные жидкости могут быть в твердом состоянии, как порошки или воскообразные вещества. Характерное свойство таких веществ – низкая температура плавления, чаще всего не выше 100°C. К протонным ионным жидкостям (ПИЖ) могут относиться

соединения, полученные нейтрализацией органических оснований неорганическими и органическими кислотами.

В качестве примеров можно привести технологию получения биотоплива из целлюлозы, создание гибридных супермикроволокон, наполненных нанокремнеземом, хитином и т.д. Синтезированы соединения, состоящие из винтовых пучков фибрилл, на их основе получают новые сепараторы для источников тока. Созданы новые вещества, обеспечивающие и в производстве и применении защиту окружающей среды. Созданы добавки к топливу, снижающие содержание углеродистых частиц и летучих органических загрязнителей в выхлопных газах. Создан электродный материал для электрохимических конденсаторов с высокой удельной поверхностью и повышенным количеством заряд-разрядных циклов. Предложены реагенты, выполняющих роль индикаторов в химическом анализе. Ионные жидкости уже длительное время используются в мембранных технологиях, в электрохимических источниках тока, в электрохимических сенсорах.

Задача исследования

Задача исследования заключалась в том, чтобы измерить концентрационные и температурные зависимости удельной электропроводности χ и pH группы ациклических протонных ионных жидкостей (ПИЖ). На основании теорий электропроводности и электролитической диссоциации определяли типы носителей заряда и их относительный вклад в электропроводность. Отсюда делали заключения о корреляциях между физико-химическими свойствами водных растворов ПИЖ и их предполагаемым строением.

Изучали свойства протонных ионных жидкостей на основе аммониевых олигоэфиров – водорастворимых соединений с органическими катионами и неорганическими анионами (остатками серной, ортофосфорной и уксусной кислот). Экспериментально оценивали возможность протекания неравновесных динамических процессов. На основании комплексных

результатов измерений устанавливали корреляционные связи между физико-химическими свойствами водно-органических смесей и предполагаемыми возможными параметрами строения органических компонентов.

В качестве ионных жидкостей изучали вещества предположительно с таким строением, как у веществ, использовавшихся в процессе синтеза:

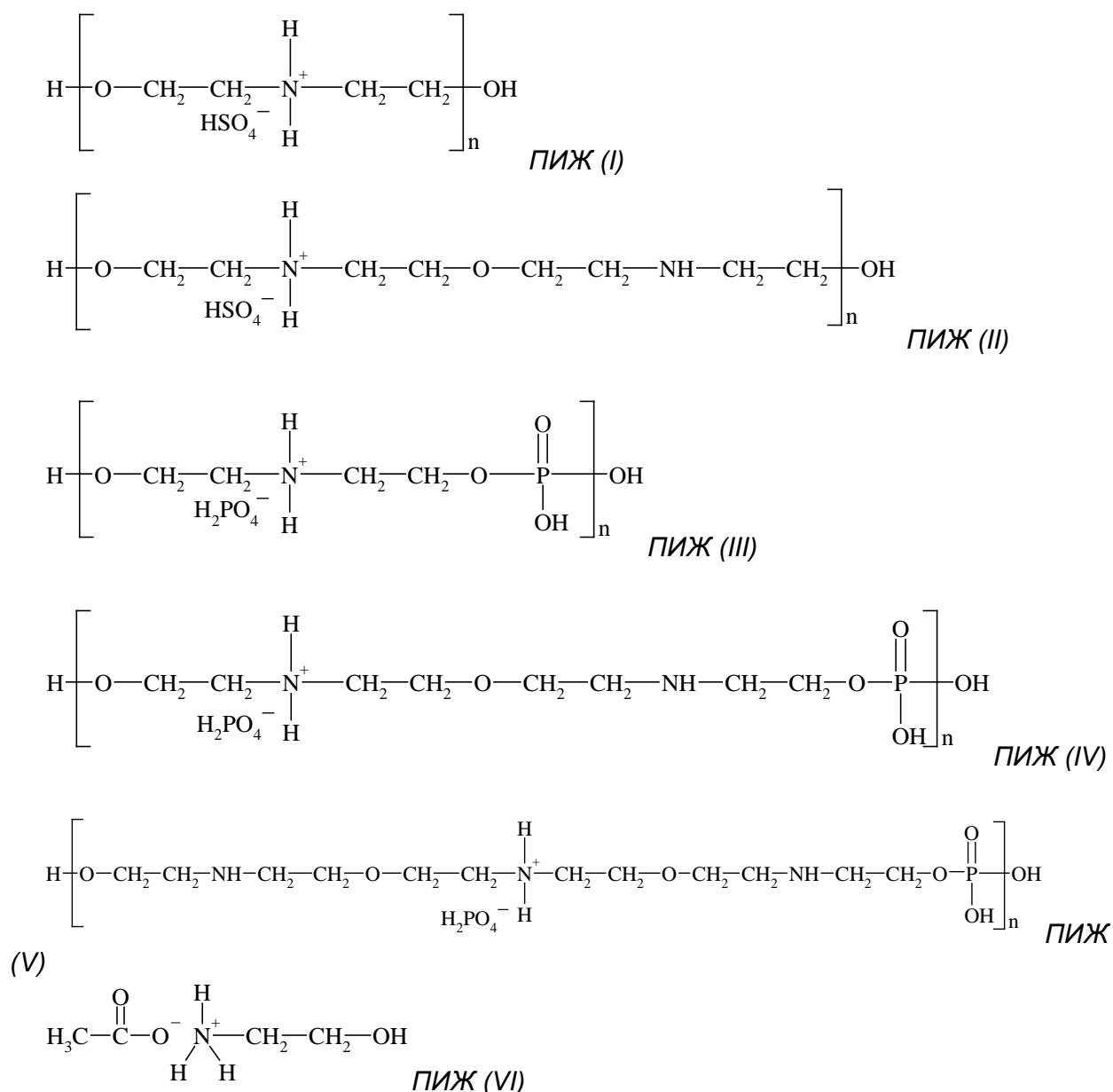


Рис.1. Предполагаемое строение молекул ПИЖ (I-VI). Вещество ПИЖ(VI) – продукт взаимодействия уксусной кислоты и моноэтаноламина

Техника измерений

Основной параметр – удельную электропроводность χ измеряли методом компьютерной резистометрии [1-3]. Использовали специальные сенсоры, работающие в объеме жидкости и в микрообъемах до 50 мм³ [2]. Константы сенсоров S/L определяли измерением сопротивлений растворов (KCl, NaCl). Из справочных таблиц [4] находили удельную электропроводность раствора χ и подсчитывали константу S/L .

$$\frac{L}{S} = \frac{R}{\rho} = R \cdot \chi \quad (1)$$

где L, S – длина и сечение рабочей камеры сенсора, R – сопротивление, $\rho = 1/\chi$ – удельное сопротивление раствора в рабочей камере.

Теоретическое значение χ известного вещества вычисляли из зависимости χ от концентрации C путем аппроксимации справочных данных полиномами до 3 степени:

$$\chi = a_0 + a_1 \cdot C + a_2 \cdot C^2 + a_3 \cdot C^3 . \quad (2)$$

Концентрацию исследуемого однокомпонентного раствора $C=f(\chi)$ устанавливали путем сравнения точного и экспериментального значений χ . Для определения χ разработан сенсорный низкочастотный резистометр РСН. Устройство генерирует импульсный знакопеременный ток на частоте 4 кГц и передает его на двухэлектродный сенсор с платиновыми электродами. Результат измерения представляется на дисплее в цифровой форме сопротивления раствора в камере сенсора. Создана серия проточных сенсоров в стеклянных трубках. Сенсоры работают в растворах с концентрациями до 1М [2].

Исследуемые ИЖ были синтезированы в ГВУЗ УГХТУ в виде образцов массой до 2-3 г. как бесцветные и очень вязкие жидкости. Чтобы иметь возможность работать, ИЖ растворяли в воде с образованием 10% или 20% мас раствора с точностью до 0,01 г. Температурную зависимость $\chi=f(t)$ определяли на первом концентрированном растворе 10% мас или 20% мас в

инерционном термостате емкостью 4 л. Специальная конструкция проточного сенсора с цилиндрической рабочей камерой $d = 3$ мм и $h = 4$ мм позволяла работать с незначительными порциями растворов 30-50 мм³.

Обсуждение

Основные опытные зависимости $\chi(C)$ имеют нелинейную форму. Нелинейность может быть результатом межмолекулярного взаимодействия или проявлением тормозящего действия вязкого раствора самого олигомера. В растворах H_2SO_4 в той же области концентраций функция $\chi(C)$ линейна. Отсюда следует, что в водном растворе ПИЖ(I) нелинейность является результатом действия вязкости, зависящей от олигомерной составляющей.

Из зависимости $pH(C_{MAC})$ рассчитывали концентрации ионов H^+ :

$$pH = -\text{Log}(C_{H^+}), \text{ или } C_{H^+} = 10^{-(pH)}. \quad (3)$$

Отсюда находили удельную электропроводность раствора χ . Сравнение рассчитанных по (3) и опытных значений pH и χ показало их полное совпадение (рис.2). Это доказывает, что носителями заряда в водных растворах ИЖ являются продукты диссоциации неорганического остатка.

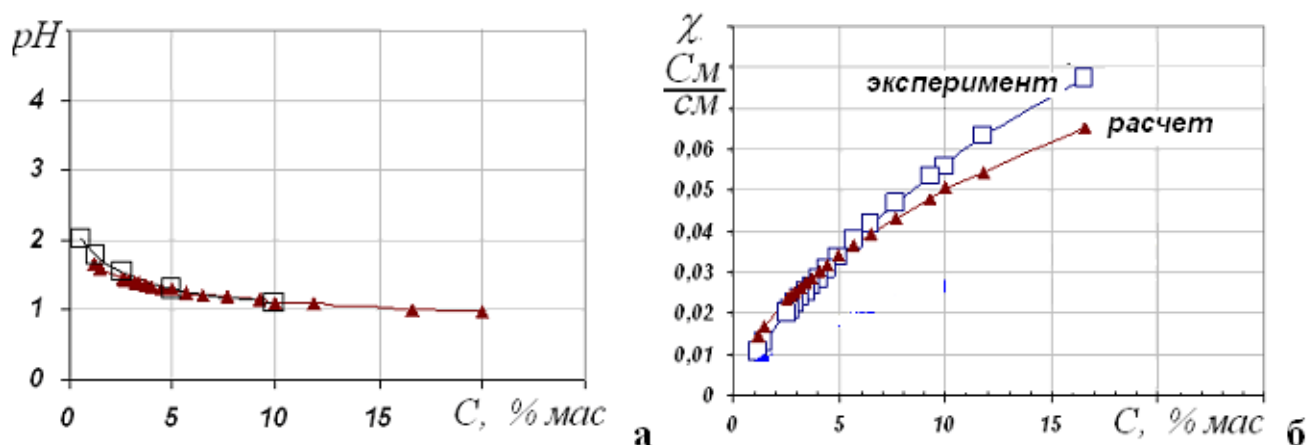


Рис. 2. Концентрационные зависимости pH (а) и удельной электропроводности χ (б) для ПИЖ(I), рассчитанные из данных резистометрии. Квадратные точки – эксперимент при 18°C.

Анализ данных измерений показал, что в результате диссоциации при растворении ПИЖ(I) и ПИЖ(II) ионное строение раствора может отличаться от ионного строения безводного олигомера. Возможно, что в величину ионной проводимости вносит вклад олигомерная составляющая ПИЖ(I).

Водные растворы ИЖ отличаются между собой значениями pH в интервале 1–10, видами неорганических кислот и молярными массами. Наибольшая электропроводность наблюдается у растворов сульфатных ПИЖ(I), ПИЖ(II), а наименьшая – в фосфатных ПИЖ(III)–ПИЖ(V). У всех ПИЖ есть общий признак – нелинейность зависимости $\chi(C)$.

При изменении концентрации у всех типов ПИЖ pH изменяются примерно на единицу. Это означает, что механизм электропроводности при значительном разведении (10, 20% \rightarrow 0) у водных растворов всех ПИЖ одинаковый (рис.3-а)

Существует очевидная корреляция между значениями pH и χ в водных растворах ИЖ. Корреляция $\chi - pH$ изменяется только в интервале pH 0–4. При $pH= 4–10$ χ практически не зависит от pH . У сульфатных ПИЖ(I) и ПИЖ(II) величина χ обеспечивается свободными ионами H^+ как продуктом диссоциации HSO_4^- . В ПИЖ(II) вклад в значение χ вносят ионы OH^- , образуемые при взаимодействии групп $-NH-$ с водой. Это и приводит к уменьшению χ . Соединения ПИЖ(III)–ПИЖ(V) являются фосфатными эфирами. В них продуктами диссоциации фосфатных групп образуются малоподвижные анионы $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} , поэтому у всех фосфатных эфиров величины χ близки и значительно меньше, чем у ПИЖ(I) и ПИЖ(II).

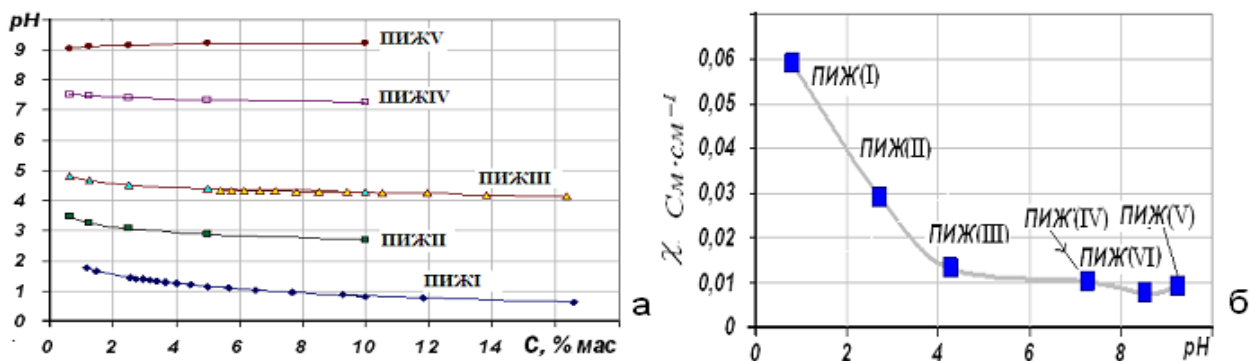


Рис. 3. Зависимость рН ИЖ от концентрации (а) и корреляция между рН и удельной электропроводностью водных растворов ИЖ (б)

Зависимость $\chi(t)$ и энергия активации E_A связаны уравнением Аррениуса

$$\chi = \chi_0 \exp(-E_A / RT), \quad (4)$$

где χ_0 – константа; $T = (t + 273)$ – температура, $R = 8,314$ Дж/моль·град.

Расчеты по уравнению (4) показывают, что значение $d\chi/dt$ для ионов H^+ в водных растворах в 10-100 раз меньше, чем для ионных жидкостей. Но энергия активации электропроводности остается на уровне 4–8 кДж/моль.

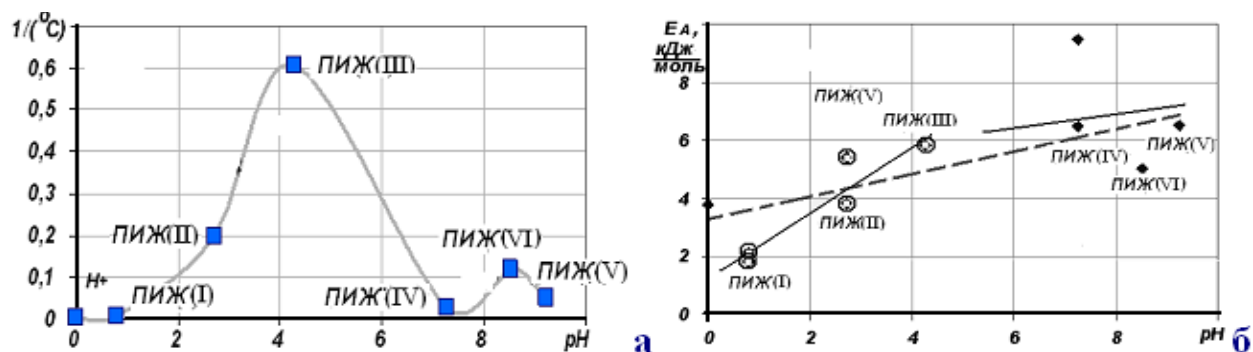


Рис. 4. Корреляция между рН и температурным наклоном электропроводности ИЖ $(d\chi/dt)/\chi$ (а) и энергией активации электропроводности (б)

Ионы H^+ и OH^- в водных растворах движутся по аномальному эстафетному механизму. В щелочах движение ионов OH^- эквивалентно движению протонов в противоположном направлении. Но предельная эквивалентная электропроводность иона OH^- $\lambda_0=171$ Ом⁻¹·см²·моль⁻¹, в два раза меньше, чем у иона H^+ ($\lambda_0=350$ Ом⁻¹·см²·моль⁻¹). Поэтому с увеличением рН возрастает и энергия активации электропроводности водных растворов

ИЖ, так как носителями заряда являются ионы H^+ (рис. 4-б). В растворах фосфатных олигоэфиров ПИЖ(III), ПИЖ(IV), ПИЖ(V), носителями движущихся зарядов являются малоподвижные анионы, поэтому их энергия активации электропроводности больше.

Заключение

Методами компьютерной резистометрии и рН-метрии выполнены комплексные исследования свойств водных растворов 6 образцов ионных жидкостей, синтезированных на основе продуктов взаимодействия органических и неорганических кислот с органическими ациклическими олигомерами. Установлены зависимости удельной электропроводности и рН от концентраций группы ионных жидкостей, температурные наклоны электропроводности, энергии активации электропроводности, параметры процессов гидратации (константы равновесия) и диссоциации (константы диссоциации, степени диссоциации). Из полученных данных на основании известных теорий электропроводности и электролитической диссоциации оценен относительный вклад основных возможных носителей заряда в электропроводность водного раствора, что позволило сделать некоторые заключения о корреляциях между физико-химическими свойствами водных растворов ИЖ и их предполагаемым строением.

Литература

- [1] N.D. Koshel, M. V. Kostyrya. A Method for Conductivity Measurements in Quantitative Analysis of Two-Component Solutions of Electrolytes Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2018, Vol. 54, No.1, p.103-110
- [2] Н.Д. Кошель, Е.В. Смирнова, В.П. Буртовая, С.А. Кошель. Определение обменных свойств анионита АН-2ФН методом компьютерной резистометрии //Вопросы химии и химической технологии – 2018, №. 5, с. 23-30
- [3] Koshel N.D., Smirnova O.V., Kostyrya M.V. The study of ion exchange kinetics on the anionite in weak electric fields. Abstracts of 8th international conference "Materials Science & Condensed Matter Physics". Chisinau. 12-16 September, –2016, P. 340.
- [4] Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов. Электродные процессы. Том 3. Издание 2. М-Л.. Химия. –1965. 1005 с.